

PCT/JP 99/05416

5899/05416

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

01/10/99	
REC'D	22 NOV 1999
WIPO	PCT

09/787627

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1998年10月 2日

出願番号  
Application Number:

平成10年特許願第315279号

出願人  
Applicant(s):

株式会社大日本樹脂研究所

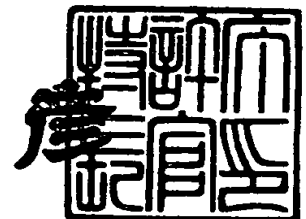
E K U

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3075860

【書類名】 特許願

【整理番号】 P98DJK0003

【提出日】 平成10年10月 2日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 C08L67/02  
C08G63/91  
C08J11/04

【発明の名称】 ポリエステル樹脂の発泡成形体の製造方法

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市港南区野庭町 6 3 4 番地 4 - 4 4 2 エ  
フテックス有限会社内

【氏名】 藤巻 隆

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区高田町 1 3 5 6 番地 株式会社大  
日本樹脂研究所内

【氏名】 浦田 好智

【特許出願人】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区高田町 1 3 5 6 番地

【氏名又は名称】 株式会社大日本樹脂研究所

【代表者】 岩井 功

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル樹脂の発泡成形体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 直鎖状飽和ポリエステル 100 重量部、(b) 結合剤として分子内に 2 個のエポキシ基を含有する化合物 0～100 重量%および 2 個以上のエポキシ基を含有する化合物 100～0 重量%の混合物 0.1～10 重量部、(c) 結合反応触媒としてカルボン酸の金属塩 0.01～5 重量部から構成される混合物を、予め該ポリエステルの融点以上の温度で加熱することによって、溶融粘度を増加させて JIS 法 280℃のメルトフローレート (MFR) を 50 g/10 分以下にし、且つスウェルを増大させて 10～200%としたポリエステル樹脂ペレットを製造して後に、該ポリエステル樹脂を発泡剤を用いて加熱発泡させる発泡成形体の製造方法。

【請求項 2】 (a) 直鎖状飽和ポリエステル 100 重量部、(b) 結合剤として分子内に 2 個のエポキシ基を含有する化合物 0～100 重量%および 2 個以上のエポキシ基を含有する化合物 100～0 重量%の混合物 0.1～10 重量部、(c) 結合反応触媒としてカルボン酸の金属塩 0.01～5 重量部から構成される混合物を、押出機中で該ポリエステルの融点以上の温度で加熱反応して分子量、溶融粘度およびスウェルを増大させると同時に発泡剤を注入して加熱発泡させる発泡成形体の製造方法。

【請求項 3】 発泡剤が揮発性発泡剤である請求項 1 ないし 2 のいずれか 1 項に記載の発泡体の製造方法。

【請求項 4】 発泡剤が加熱分解型発泡剤である請求項 1 ないし 2 のいずれか 1 項に記載の発泡体の製造方法。

【請求項 5】 発泡倍率が 1.02～60 倍である請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の発泡体の製造方法。

【請求項 6】 直鎖状飽和ポリエステルが、固有粘度 0.50～0.90 dl/g のポリエチレンテレフタレート系芳香族ポリエステルであることを特徴とする、請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の発泡体の製造方法。

【請求項 7】 直鎖状飽和ポリエステルが、回収されたポリエチレンテレフタ

レート系の芳香族ポリエステル成形品再循環物であることを特徴とする、請求項 1 または 6 に記載の発泡体の製造方法。

【請求項 8】 結合剤として分子内に 2 個のエポキシ基を含有する化合物が、脂肪族系のポリエチレングリコール・ジグリシジルエーテル、脂環式系の水素化ビスフェノール A・ジグリシジルエーテルおよび芳香族系のビスフェノール A・ジグリシジルエーテル、ビスフェノール A・ジグリシジルエーテル初期縮合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上を含有することを特徴とする、請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の発泡体の製造方法。

【請求項 9】 結合剤として分子内に 2 個以上のエポキシ基を含有する化合物が、脂肪族系のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル、グリセリン・トリグリシジルエーテル、ヘテロ環式のトリグリシジルイソシアヌレートおよび芳香族系のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスレゾルシノールテトラグリシジルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上を含有することを特徴とする、請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の発泡体の製造方法。

【請求項 10】 ポリエチレンテレフタレート系芳香族ポリエステルが、固有粘度 0.50～0.90 dl/g の直鎖状飽和ポリエステル・プレポリマーを、水酸基を副生したエステル結合を介して連鎖し、かつ長鎖分岐した構造をとることを特徴とする、請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の発泡体の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、比較的分子量の低いポリエステル樹脂を少量の結合剤と微量の触媒を使用して結合反応させ、溶融粘性とスウエルを増大させて成形加工性の改良されたポリエステル樹脂を発泡剤を用いて加熱発泡させる熱安定性および機械的強度に優れた発泡成形体の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、主に分子量と物性が低下して回収されたポリエチレンテレフタレート系ポリエステルの修復改善して、分子量と溶融粘性とスウエルを増大させて成形加工性の改良されたポリエステル樹脂を製造する方法およびその発泡成形体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】直鎖状の芳香族飽和ポリエステル、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート（PEN）等（以下に（PET系ポリエステルと言う）は優れた物性を有し、繊維、フィルム、ボトル、プラスチック等として広範囲に使用されている。プラスチック分野では、成形品が自動車、機械部品、電気・電子材料、建材、容器、各種工業用品等に、これらポリエステルが高性能樹脂材料として広く活用されている。

## 【0003】

近年、省資源と環境保全の観点から、工場生産工程や一般消費市場から回収された使用済みのプラスチック製品の再利用の必要性が世界的に認識され、ポリエステルについても、使用済みのボトル、フィルム等の回収再利用が積極的に進められている。このような結晶性ポリエステルは、成形加工の熱履歴を経ることによって大幅な分子量低下が起こりやすく、分子末端の遊離カルボキシル基数が増大する傾向が強いことが実用上問題であり、回収品の再利用技術の開発の障害になっていた。使用済みの回収したポリエステルは新品チップに比較して分子量が低下しているので、例えば大量に派生する回収ペットボトルのフレーク（破碎物）の分子量はほぼ半減されており、従ってこれをベース樹脂として再利用すると成形加工性が悪く、元のペットボトルの品質にはならず、低分子量でも成形できる繊維と低品質シート等にしかならず、再利用の用途は狭い範囲に限定されている。近年、軽量、弾性、成形加工性等の点に特徴を有するプラスチック発泡体が主に包装容器および緩衝材等に大量に用いられているので、もしも、低分子量の回収ペットボトルのフレーク或いは新品PETを高分子量化すると共に発泡成形が出来る様に溶融粘性を改善すれば膨大な発泡成形体の市場を開拓することが出来る。

## 【0004】

この問題の解決方法としては、ポリエステルの固層重合で分子量を回復させる方法、鎖延長剤（結合剤）とポリエステル末端基を反応させて分子量を増大させる方法、機械的特性を補うためエラストマー等の他の樹脂を添加するなどの方法

が知られている。

鎖延長剤（結合剤）としてはイソシアナート、オキサゾリン、エポキシ、アジリジン、カルボジイミド等の官能基を有する化合物の活用が提案されている。しかしながら、反応性、耐熱性、安定性、等からの制約が強く、実用性があるものは限定される。これらの中でもエポキシ化合物は、比較的有用であり、モノエポキシ化合物の配合（特開昭57-161124号公報等）、ジエポキシ化合物の配合（特開平7-166419号公報、特公昭48-25074号公報、特公昭60-35944号公報等）があるが、反応速度、ゲル生成、溶融粘度、相溶性、熱安定性、成型品の物性等に問題が多々あった。

#### 【0005】

一方、回収されたPET系ポリエステルを2官能価のエポキシ樹脂および立体障害性ヒドロキシフェニルアルキルホスホン酸エステルと溶融混合してポリエステルの分子量を増大させる方法が提案されている（特表平8-508776号公報）。この方法は比較的反応速度が早いですが、使用する立体障害性ヒドロキシフェニルアルキルホスホン酸エステルは高価であり、低コストの回収循環費用が要求される業界においては実用性に問題がある。また、ポリエステルのゴム、エラストマーを配合する方法も提案されているが、それらの場合、相溶性、耐熱性、弾性率等に難点があった。

#### 【0006】

通常、発泡体の成形に用いられているプラスチックは、高分子量で溶融粘性の高いポリスチレンやポリエチレンである。PET系ポリエステルはボトル用程度に高分子量化（IV値が約1.0、数平均分子量が約17,000、重量平均分子量が、約44,000）しても溶融粘性が不十分であり、即ち溶融時にさらさらしており発泡体成形に不適切な樹脂である。従って、世界的にも、高発泡体成形の実績はない。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、比較的分子量が低く脆いPET系ポリエステルの原料として高分子量化すると共に発泡成形ができる様に溶融粘性を増大させて成形加工性の改良さ

れたポリエステル樹脂の製造方法およびその発泡成形体の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【問題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、飽和ポリエステルに結合剤として特定のエポキシ化合物および結合反応触媒を配合し、熱溶融することによって、特定の分子構造を持ち発泡成形に適した高度の溶融粘度とスウェル等の特徴的物性を持つPET系ポリエステル樹脂の製造方法およびその発泡成形体の製造方法を工業的に有利に達成することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明は、(1)直鎖状飽和ポリエステル100重量部、(2)結合剤として分子内に2個のエポキシ基を含有する化合物0～100重量%および2個以上のエポキシ基を含有する化合物100～0重量%の混合物0.1～10重量部、(3)結合反応触媒としてカルボン酸の金属塩0.01～5重量部から構成される混合物を、予め該ポリエステルの融点以上の温度で加熱することによって、溶融粘度を増加させてJIS法280℃のメルトフローレート(MFR)を50g/10分以下にし、且つスウェルを増大させて10～200%としたポリエステル樹脂ペレットを製造して後に、該ポリエステル樹脂を発泡剤を用いて加熱発泡させる発泡成形体の製造方法を提供するものである。

【0010】

また本発明は、(1)直鎖状飽和ポリエステル100重量部、(2)結合剤として分子内に2個のエポキシ基を含有する化合物0～100重量%および2個以上のエポキシ基を含有する化合物100～0重量%の混合物0.1～10重量部、(3)結合反応触媒としてカルボン酸の金属塩0.01～5重量部から構成される混合物を、押出機中で該ポリエステルの融点以上の温度で加熱反応して分子量、溶融粘度およびスウェルを増大させると同時に発泡剤を注入して加熱発泡させる発泡成形体の製造方法を提供するものである。

【0011】

さらに本発明は、発泡剤が揮発性発泡剤である発泡体の製造方法を提供するものである。

【0012】

さらにまた本発明は、発泡剤が加熱分解型発泡剤である発泡体の製造方法を提供するものである。

【0013】

さらにまた本発明は、発泡倍率が1.02～60倍である発泡体の製造方法を提供するものである。

【0014】

さらにまた本発明は、直鎖状飽和ポリエステルが、固有粘度0.50～0.90 dl/gのポリエチレンテレフタレート系芳香族ポリエステルであることを特徴とする発泡体の製造方法を提供するものである。

【0015】

さらにまた本発明は、直鎖状飽和ポリエステルが、回収されたポリエチレンテレフタレート系の芳香族ポリエステル成形品再循環物であることを特徴とする発泡体の製造方法を提供するものである。

【0016】

さらにまた本発明は、結合剤として分子内に2個のエポキシ基を含有する化合物が、脂肪族系のポリエチレングリコール・ジグリシジルエーテル、脂環式系の水素化ビスフェノールA・ジグリシジルエーテルおよび芳香族系のビスフェノールA・ジグリシジルエーテル、ビスフェノールA・ジグリシジルエーテル初期縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とする発泡体の製造方法を提供するものである。

【0017】

さらにまた本発明は、結合剤として分子内に2個以上のエポキシ基を含有する化合物が、脂肪族系のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル、グリセリン・トリグリシジルエーテル、ヘテロ環式のトリグリシジレイソシアヌレートおよび芳香族系のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスレゾルシノールテトラグリシジルエーテルからなる群か



ら選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とする発泡体の製造方法を提供するものである。

【0018】

さらにまた本発明は、ポリエチレンテレフタレート（PET）系芳香族ポリエステルが、固有粘度0.50～0.90 dl/gの直鎖状飽和ポリエステル・プレポリマーを、水酸基を副生したエステル結合を介して連鎖し、かつ長鎖分岐した構造をとることを特徴とする発泡体の製造方法を提供するものである。

【0019】

以下に本発明に付いて詳細に説明する。

【0020】

本発明において原料プレポリマーとしての（1）成分の直鎖状飽和ポリエステルはジカルボン酸成分とグリコール成分とから、または、ヒドロキシカルボン酸から合成されるものである。ジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、メチルテレフタル酸、メチルイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族、脂環族ジカルボン酸等を挙げることができる。これらの中で、芳香族ジカルボン酸、特にテレフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

【0021】

グリコール成分としては、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等を挙げることができる。これらの中で、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノールが好ましい。

ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、 $\alpha$ -ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシエトキシ安息香酸等を挙げることができる。

## 【0022】

直鎖状飽和ポリエステル具体例としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレン-2,6-ナフタレート（PEN）、あるいはそれらの共重合体が挙げられる。ポリエチレンテレフタレート（PET）が、世界的に大量生産されており、本発明のプレポリマーとして特に好ましい。

## 【0023】

本発明のプレポリマーとして使用する直鎖状飽和ポリエステルは、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン/フェノール（1:1）混合溶媒に溶解して25℃で測定した固有粘度（IV値）が0.50dl/g以上（これは、溶融粘度の指数のMFR換算値が約210g/10分以下に相当する。以下に同じ。）であることが好ましく、0.60dl/g以上（MFRが約130g/10分以下）であることがより好ましい。固有粘度が0.50dl/g未満であると、本発明によっても高分子量化と高溶融粘度化が困難であり、得られるポリエステル樹脂が必ずしも優れた発泡成形性を与えることができないおそれがある。固有粘度の上限は、特に制限されないが、通常0.90dl/g以下（MFRが約25g/10分以上）、好ましくは0.80dl/g以下（MFRが約45g/10分以上）である。

## 【0024】

現実には、大量に収集・回収されるPET系ポリエステル・ボトルのフレークまたはペレットをプレポリマーとして使用することが多い。通常は、PETボトルが有している固有粘度が比較的に高いので、回収品の固有粘度（IV値）も高く、一般には約0.60~0.80dl/g（MFRが約130~45g/10分）、特に約0.65~0.75dl/g（MFRが約100~55g/10分）である。

回収されるポリエステル成形品を利用する場合、その成形品の形態は、繊維、フィルム、ボトルあるいは他の成形物のいずれであってもよく、またポリエステル中には、他のポリマー、例えばポリオレフィン、ポリアクリル酸エステルなどを少割合含有していても特に差し支えない。また充填剤、顔料、染料などの添加

剤を少量含有したものでよい。特に、ペットボトルは、回収され再循環使用のための社会的環境が整備されつつあり、その上ボトルのポリエステルは再利用に適した組成であるので、本発明の原料の直鎖状飽和ポリエステルとして好適である。

【0025】

本発明の(2)成分の結合剤は、分子内に2個ないし3個あるいは3個以上のエポキシ基を含有する化合物である。

【0026】

通常、分子内に平均2個のエポキシ基を有する化合物の例としては、脂肪族系のポリエチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール・ジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコール・ジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサメチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ジグリシジルエーテル、また脂環式系の水素化ビスフェノールA・ジグリシジルエーテル、水素化イソフタル酸ジグリシジルエステル、3,4-エポキシ・シクロヘキシル・メチル-3,4-エポキシ・シクロヘキサン・カルボキシレート、ビス(3,4-エポキシ・シクロヘキシル)アジペートまたヘテロ環式系のジグリシジル・ヒダントイン、ジグリシジル・オキシアルキル・ヒダントイン、また芳香族系のビスフェノールA・ジグリシジルエーテル、ビスフェノールA・ジグリシジルエーテルの初期縮合物、ジフェニルメタンジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジル・アニリン等を挙げることができる。

【0027】

分子内に平均3個のエポキシ基を有する化合物の例としては、脂肪族系のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル、またヘテロ環式系のトリグリシジルイソシアヌレート、トリグリシジルシアヌレート、トリグリシジル・ヒダントイン、また芳香族系のトリグリシジル・パラ-またはメタ・アミノフェノール等を挙げることができる。

【0028】

分子内に平均 4 個のエポキシ基を有する化合物の例としては、テトラグリシジル・ベンジルエタン、ソルビトール・テトラグリシジルエーテル、テトラグリシジル・ジアミノフェニールメタン、テトラグリシジル・ビスアミノメチルシクロヘキサン等を挙げることができる。

【0029】

分子内に平均 2 個以上から数個の中間的個数のエポキシ基を有する化合物のとしては、フェノール・ノボラック・エポキシ樹脂およびクレゾール・ノボラック・エポキシ樹脂等を挙げることができる。例えば、ダウ・エポキシ樹脂は、分子内のエポキシ基が、約 2.2、3.6、3.8 および 5.5 個のものが上市されている。

【0030】

本発明の (2) 成分のエポキシ基含有化合物の配合量は、(1) 成分の直鎖状飽和ポリエステル 100 重量部に対して 0.1~10 重量部である。特に、0.3~5 重量部であることが好ましい。0.1 重量部未満では鎖延長の効果が不充分で、分子量と熔融粘度が上がらず、発泡成形ができない。一方、10 重量部を越えると可塑化効果で成形品の基本物性や機械的特性や弾性率が低下したり、或いはゲルが生成したりする。一般的には、(2) 成分のエポキシ樹脂の種類によってその配合量は、ことなる。例えば、低分子量でエポキシ当量 100~200 g/eq のエポキシ樹脂を使用して固有粘度が 0.90 dl/g と高い直鎖状飽和ポリエステルと反応させる場合には、0.1 重量部の配合量で充分である。他方、高分子量でエポキシ当量約 2000 g/eq のエポキシ樹脂を使用して固有粘度が 0.50 dl/g と低い直鎖状飽和ポリエステルと反応させる場合には、10 重量部程度の配合量が必要である。

【0031】

本発明の特徴は、特に結合剤として分子内に 2 個のエポキシ基を含有する化合物 0~100 重量%に、2 個以上または 3 個以上のエポキシ基を含有する化合物 100~0 重量%の混合物を使用することによって、直鎖状飽和ポリエステルの分子量を増大させると共に長鎖分岐を導入して、発泡成形に不可欠な熔融粘度とスウェル（膨潤度）を持つ PET 系ポリエステルの製造と発泡成形を実現するこ

とである。

【0032】

本発明によれば、分子内に2個のエポキシ基を含有する化合物によっても、スウェル（膨潤度）が固有粘度 $1.0\text{ dl/g}$ の高分子量物で約50%出現する。この理由は、直鎖状飽和ポリエステル末端カルボン酸基とエポキシ環が反応してエステル結合ができる時に水酸基が副生するが、それに他のエポキシ環が反応して少量の長鎖分岐が形成されたものと推定される。

【0033】

なお、市販のPET樹脂は、図1に示される様に固有粘度 $0.6\sim 1.2\text{ dl/g}$ の範囲においてスウェル（膨潤度）が $-20\sim +10\%$ に過ぎない。その理由は、市販のPET樹脂は、線状構造体であり、かつ絶対分子量も数平均で2万程度と小さいため、分子鎖の「からみあい」が少なく、溶融粘度やスウェル（膨潤度）が小さいと考えられる。

【0034】

本発明によれば、2個以上または3個以上のエポキシ基を含有する化合物の種類の選択および使用量を増やすことにより、長鎖分岐度、分子量、溶融粘度およびスウェル（膨潤度）等を発泡成形に必要な程度に制御することができる。本発明のポリエステルは、長鎖分岐を導入したために分子鎖の「からみあい」が充分起こるので、固有粘度が小さい $0.6\sim 0.8\text{ dl/g}$ の範囲においてもスウェル（膨潤度）あるいは溶融粘度を自由に大きく出来る。

【0035】

発泡成形を容易に行うことができるPET系ポリエステルは、長鎖分岐度が1以上、分子量としての固有粘度が $0.6\sim 1.0\text{ dl/g}$ 、MFRが $1\sim 50\text{ g/10分}$ 、好ましくは $3\sim 15\text{ g/10分}$ 、スウェル（膨潤度）が約 $10\sim 200\%$ 、好ましくは約 $40\sim 150\%$ である。発泡成形性の評価指数としては、スウェル（膨潤度）とMFRが特に重要である。一般に、スウェル（膨潤度）が $10\sim 70\%$ のPET系ポリエステルは、低いし中倍率の発泡成形に、またスウェル（膨潤度）が $70\sim 200\%$ のものは高倍率の発泡成形に適する。

【0036】

本発明における(3)成分としての結合反応触媒は、(a)アルカリ金属のカルボン酸塩、炭酸塩および重炭酸塩、(b)アルカリ土類金属のカルボン酸塩、(c)アルミニウム、亜鉛またはマンガンのカルボン酸塩、(d)マンガンの炭酸塩からなる群から選ばれた少なくとも一種以上を含有する触媒である。

【0037】

前記触媒は、金属のカルボン酸塩のタイプとそれ以外のタイプに分けられる。カルボン酸の金属塩を形成する金属としては、リチウム、ナトリウムおよびカリウムのようなアルカリ金属；マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムのようなアルカリ土類金属；アルミニウム、亜鉛およびマンガンが例示される。

【0038】

これら金属と塩を形成するカルボン酸は、モノカルボン酸、ジカルボン酸およびその他の多価カルボン酸のいずれでもよく、さらにアイオノマーなどのポリマー状カルボン酸であってもよく、その炭素数も特に制限されない。しかしカルボン酸の炭素数は1以上であればよく、得られた高重合度ポリエステルの発泡成形の核形成剤として気泡径に影響を与える。すなわち中級および高級のカルボン酸、特に中級および高級脂肪酸の金属塩を触媒として使用した場合、細かな気泡を持つ高重合度ポリエステルの発泡成形が得られる。

【0039】

本発明における好ましい結合反応触媒は、カルボン酸のナトリウム塩およびカルシウム塩であり、これらは特に安全性が極めて高い。他の好ましい結合反応触媒は、カルボン酸のマンガン塩であり、ポリエステル樹脂の末端カルボキシル基とエポキシ環の反応触媒としての作用が速い。このマンガン塩としては、有機カルボン酸の塩が好ましく、具体的には炭素数1～20個の、特に1～10個の脂肪族カルボン酸、炭素数3～12個の脂環族カルボン酸あるいは炭素数7～20個の芳香族カルボン酸のマンガン塩が好適である。塩を形成するカルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、アジピン酸、ステアリン酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、フタル酸などが挙げられる。更に好ましい例としては、酢酸第1マンガン、酢酸第1マンガン無水物、酢酸第1マ

ンガン 4 水塩、酢酸第 2 マンガン等を挙げることができる。特に、酢酸第 1 マンガン 4 水塩が好ましい。

#### 【0040】

この結合反応触媒としてのカルボン酸のナトリウム塩、カルシウム塩およびマンガンの塩を含めて、その配合量は、(1) 成分の直鎖状飽和ポリエステル 100 重量部に対して 0.01～5 重量部である。特に、0.05～1 重量部であることが好ましい。0.01 重量部未満では触媒効果が小さく、反応が未達となって分子量が充分増大しないことがある。5 重量部を超えると局部反応によるゲル生成や溶融粘度の急上昇による押出成形機内のトラブルなどが生じる。

#### 【0041】

(3) 成分の結合反応触媒に必要な応じて添加できる助触媒、結晶化核剤、結晶化促進剤として、例えば塩化リチウム、ヨウ化カリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属等のハロゲン化物や炭酸塩、重炭酸塩、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のアリールまたはアルキル置換ホスフィン、酪酸、吉草酸、カプロン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸等の飽和脂肪酸やクロトン酸、オレイン酸、エライジン酸等の不飽和脂肪酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ベリリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩、等のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩を挙げることができる。

#### 【0042】

本発明のポリエステル樹脂組成物には、前記 (1) 成分のポリエステル、(2) 成分のエポキシ基含有化合物および (3) 成分のマンガンの塩以外に、発泡成形用核形成剤として、または充填材として、タルク、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、カオリン、アルミナ、水酸化アルミ等、補強材としてガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ウイスキー等、顔料としてカーボンブラック、酸化アンチモン、二硫化モリブデン、酸化チタン等、また着色剤、安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調節剤、帯電防止剤、導電剤、流動性付与剤、離型材、他の架橋剤、他の樹脂類等を任意に配合してもよい。

## 【0043】

例えば、酸化防止剤としては、p-tert-ブチルヒドロキシトルエン、p-tert-ブチルヒドロキシアニソール等のヒンダードフェノール系酸化防止剤、ジステアリルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート等のイオウ系酸化防止剤等、熱安滋剤としては、トリフェニルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト等、紫外線吸収剤としては、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2, 4, 5-トリヒドロキシブチロフェノン等、帯電防止剤としては、N, N-ビス(ヒドロキシエチル)アルキルアミン、アルキルアミン、アルキルアリルスルホネート、アルキルスルフォネート等、難燃剤として、ヘキサブROMシクロドデカン、トリス-(2, 3-ジクロロプロピル)ホスフェート、ペンタブROMフェニルアリルエーテル等があげられる。

## 【0044】

次に、本発明のポリエステル樹脂を高温反応法で製造する方法について説明する。(1)成分の直鎖状飽和ポリエステルは、通常の新品樹脂、回収したPETボトルのフレーク、粒状物、粉末、チップ、溶融物等の任意の形状のものが使用し得る。乾燥は、一般的には、主成分のポリエステル・プレポリマーを除湿空気、熱風または加熱窒素で110～160℃の温度で数時間ないし十数時間乾燥する方が好ましい結果を与える。各成分をヘンシェルミキサー等の混合機で混和させてから、例えば押出ペレタイザーまたは直接に成形加工機に供給する。加熱溶融する温度は、ポリエステルの融点以上で350℃以下であることが反応制御の観点から望ましい。特に、320℃以下が好ましく、350℃を越えるとポリエステルの変色や熱分解が生じるおそれがある。各成分は同時に混合する方法以外に、(1)成分と(2)成分を予め混合し、その後、任意の工程で(3)成分を添加することも可能である。また、(1)成分と(3)成分を先に混合し、その後、任意の工程で(2)成分を添加することも可能である。

## 【0045】

加熱溶融する反応装置としては、単軸押出機、二軸押出機、それらの組合せの



二段式押出機、ニーダー・ルーダー等を使用することができる。本発明のポリエステル樹脂を製造する高温反応法は、押出機中で短時間でおこなうので、押出反応機のL/Dは、一般的に10～30よりは30～50の大きい方が好ましい。

## 【0046】

本発明によれば、押出反応機の性能にもよるが、一般に短い時間、例えば、30秒～60分、好ましくは1分～30分、特に好ましくは2分～15分の時間で、直鎖状飽和ポリエステル・プレポリマーの分子量が上昇し、末端カルボキシル基量が減少する。これは、結合触媒がポリエステルのカルボキシル基とエポキシ環の反応に対して促進作用を有し、多官能エポキシ成分により末端カルボキシル基を有するポリエステルの分子が連結されるために分子鎖が延長したり、分岐したりして高分子量となり、同時に末端カルボキシル基量が減少するためと推定される。ポリエステルに結合触媒のみを添加して加熱溶融した場合は、分子量の上昇と末端カルボキシル基の減少は認められない。ポリエステルに多官能エポキシ成分のみを添加して加熱溶融した場合は、反応速度が遅いために短時間に分子量を上昇させることは困難である。本発明の(1)成分、(2)成分および(3)成分の三成分が同時に共存した場合にのみ顕著に分子量と溶融粘度とスウエルの上昇が認められる。

## 【0047】

(揮発性発泡剤による発泡) 本発明に用いる揮発性発泡剤は、プロパン、ブタン、ペンタン、イソブタン、ネオペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ブタジエン等の脂肪族炭化水素類、さらには、メチルクロライド、メチレンクロライド、ジクロロフルオロメタン、クロロトリフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、トリクロロフルオロメタンおよび代替フロンHCFC22等のハロゲン化炭化水素類、あるいは、炭酸ガスや窒素である。このような揮発性発泡剤を用いて発泡体を製造するには、本発明のポリエステルを主成分とする組成物を押出機で溶融、混練しながら揮発性発泡剤を注入したり、該組成物に揮発性発泡剤を含浸させたものを押出機から大気中に押し出すことによって、発泡倍率が1.02～60倍である発泡体を製造することができる。

## 【0048】

発泡倍率が1.02倍未満では、発泡体としての特徴が生じないし、発泡倍率が60倍を超えると、気泡が連続化し、表面の凹凸が大きくなり実用的な発泡成形体となり得ない。混練温度は、揮発性発泡剤を含むポリエステル組成物の見かけ融点以上の温度であることが必要であり、約200℃～350℃、さらに好ましくは、210℃～300℃である。混練温度が200℃未満では粘度が高すぎ混練が困難であり、300℃を越えるとポリエステル樹脂が劣化してしまい不都合が起る。

#### 【0049】

(加熱分解型発泡剤による発泡) 本発明において使用される高温加熱分解型発泡剤は、有機系及び無機系の各種加熱分解型発泡剤である。有機系発泡剤としては、例えばp-トルエンスルホニルセミカルバジッド(文献値の分解温度220～235℃)、ニトログアニジン(235～240℃)、オキサリルヒドラジド(230～250℃)、5-フェニルテトラゾール(約210～250℃)、ヒドラゾジカルボニルアミド(240～260℃)、トリヒドラジノトリアジン(260～270℃)、ジイソプロピルアゾジカルボキシレート(約260～300℃)等である。無機系発泡剤としては、例えばバリウムアゾジカルボキシレート(240～250℃)、ストロンチウムアゾジカルボキシレート、ストロンチウムカリウムアゾジカルボキシレート等である。これらの高温加熱分解型発泡剤は、PET系ポリエステルよりも融点の低い樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、脂肪族ポリエステル(PCL、PBSU、PLA)等をベースレジンとして、含有率10～20%のマスターバッチの形でも使用できる。

#### 【0050】

この化学発泡体の発泡倍率は、通常1.02～20倍である。発泡倍率が1.02～20倍の、このような高分子量、高溶融張力、高スウエルのPET系ポリエステルからなる発泡体は、ポリエステル・プレポリマー100重量部に対して加熱分解型発泡剤の純品またはマスターバッチで0.5～10重量部を混合しつつ、または混合した後、発泡剤の分解温度以上に加熱することによって製造することができる。発泡倍率が1.02倍未満では、発泡体としての特徴が生じず、

発泡倍率が20倍を超えると、気泡が連続化し表面の凹凸が大きくなり、実用的な発泡体となり得ない。

【0051】

化学発泡剤を分散させるための混練方法は、公知のいかなる方法でも実施できるが、好ましくはニーダー、ロールまたは押出機で混練する。混練温度は本発明のポリエステルの融点以上の温度であることが必要であり、通常、250～350℃、さらに好ましくは、260～300℃である。発泡剤の分解温度以上で混練する場合には、加圧下で行うことが必要である。混練温度が250℃未満では粘度が高すぎて混練が困難であり、350℃を超えると樹脂が劣化してしまい不都合が起こる。発泡剤を分解させるための加熱方法は、押出機、プレス、熱風炉、赤外線加熱炉、溶融塩浴などの加熱装置が使用できる。特に押出機、プレス等を用いて加圧下で加熱する場合には、常圧まで減圧することによって発泡体が得られる。

【0052】

発泡体の燃焼発熱量（JIS M8814の熱量計法により測定）は、6,000kcal/kg以下であり、この廃棄物を燃焼処理する場合の燃焼装置材質の腐食と損傷が少ない。

【0053】

【実施例】次に本発明の理解を助けるために、以下の実施例と比較例を示す。なお、物性測定に使用した分析機器および測定条件を下記に示す。

【0054】

1. 固有粘度（IV値）は、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンとフェノールの等重量の混合溶媒を使用し、キャノンフェンスケ粘度計で25℃にて測定した。
2. メルトフローレート（MFR）は、JIS K6760に従い、温度280℃、荷重2.16kgの条件で測定した。
3. スウェル（膨潤度）はMFR用のメルトインデクサーを用い、温度280℃、荷重2.16kgの条件で垂れ流し、サンプルが2.0cm垂れたところでカットし、下端から5.0mmのところの直径を測定し、下記の計算式により算出

した。なお、実際には、上記直径は数回測定され、その平均値が採用された。また、下記式の数値「2.095」は、MFR用メルトインデクサーのノズル径である。

$$\text{スウェル}(\%) = [(\text{直径の平均値} - 2.095) / 2.095] \times 100$$

4. 分子量の測定はGPC法によった。

・昭和電工社製SYSTEM-21

・カラム(サンプル、リファレンス側とも) Shodex KF-606M  
(2本)

・溶剤 ヘキサフロロイソプロピルアルコール

・カラム温度 40℃ ・注入量 20μl ・流量 0.6ml/分

・ポリマー濃度 0.15重量% ・検出器 Shodex RI-74

・分子量換算スタンダード PMMA (ShodexM-75)

【0055】(実施例1)

[中分岐度ポリエステル樹脂(A)の2官能と3官能エポキシ結合剤による製造と化学発泡剤による発泡成形]

【0056】

よのペットボトルリサイクル(株)のクリアフレーク(PETボトルの回収品、固有粘度0.775dl/g、MFR65g/10分)を120℃で約12時間熱風乾燥した100重量部に、結合剤として2官能エポキシ化合物であるエチレングリコール・ジグリシジルエーテル(共栄社油脂化学工業(株)のエポライト40E、エポキシ当量135g/eq、淡黄色液体)0.6重量部に、3官能のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル(共栄社油脂化学工業(株)のエポライト100MF、エポキシ当量150g/eq、淡黄色液体)0.2重量部を併用し、かつ結合反応触媒として酢酸第一マンガン四水塩の微粉0.1重量部を窒素雰囲気下ヘンシェルミキサーで2分間混合した。

【0057】

このフレーク混合物(A1)をL/D=34の口径30mm二軸、二段式真空引きの押出機とL/D=28の口径50mm単軸の押出機からなるタンデム押出機で270℃の設定温度で混練しながら反応させ、ストランドを水冷して回転力

ッターでペレット化した。120℃で数時間熱風乾燥し、防湿袋に収納した。得られた中分岐度型ポリエステル樹脂(A)は、固有粘度0.834 dl/g、MFR 12 g/10分、スウェル(膨潤度)54%であった。

#### 【0058】

本発明のポリエステル(A)100重量部、PET用発泡剤マスターバッチ(永和化成工業(株)のポリスレンEE-201、ポリエチレン・ベース、分解温度270℃、黄色ペレット)4.4重量部、タルク0.5重量部を混合し、上記のタンデム押出機で280℃の設定温度で混練したのち、巾100mmのTダイでダイ設定温度270℃で押出し、チルロールを経由して発泡体シートを作成した。これにより、発泡倍率1.7倍、気泡径0.4mm~0.6mmの発泡体を得た。

#### 【0059】(実施例2)

実施例1で得られたポリエステル(A)を100重量部、オキザリルヒドラジド(分解温度230~270℃)8重量部、タルク0.5重量部を実施例1のタンデム押出機で290℃の設定温度で混練したのち、巾100mmのTダイでダイ設定温度280℃で押し出すことにより発泡体を作成した。これにより、発泡倍率1.2倍、気泡径0.4mm~0.6mmの発泡体を得た。

#### 【0060】(実施例3)

実施例1の操作条件において、途中でポリエステル(A)のペレットを取り出すことなく、初めからクリアフレーク100重量部、エチレングリコール・ジグリシジルエーテル(エポライト40E)0.6重量部に、トリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル(エポライト100MF)0.2重量部を併用し、酢酸第一マンガン四水塩の微粉0.1重量部にたいして、PET用発泡剤マスターバッチ(ポリスレンEE-201)2.0重量部、タルク0.3重量部を窒素雰囲気下にヘンシェルミキサーで2分間混合して、フレーク混合物(A2)を調合した。このフレーク混合物(A2)を実施例1の操作条件と同様に行って発泡体シートを作成した。これにより、PETフレーク混合物からペレットを経由しないで直接に発泡倍率1.2倍、気泡径0.4mm~0.6mmの発泡体を得ることが出来た。

【0061】

【0061】（比較例1）

よのペットボトルリサイクル（株）のクリアフレーク（PETボトルの回収品）は、固有粘度 $0.775\text{ dl/g}$ 、 $\text{MFR } 65\text{ g/10分}$ 、スウェル（膨潤度） $-18\%$ 、重量平均分子量 $\text{Mw } 33,200$ 、数平均分子量 $\text{Mn } 12,800$ 、分子量分布 $\text{Mw/Mn} = 2.6$ であった。このプレポリマーを、 $120^\circ\text{C}$ で約12時間熱風乾燥した100重量部に、結合剤と結合反応触媒を入れないでPET用発泡剤マスターバッチ（ポリスレンEE-201）4.4重量部、タルク0.5重量部を加えて窒素雰囲気下にヘンシェルミキサーで2分間混合した。実施例1と同一条件の発泡操作を行ったが、樹脂が水の様にダイス孔から流れ落ちて発泡成形が出来なかった。流出物は、固有粘度 $0.68\text{ dl/g}$ 、 $\text{MFR } 90\text{ g/10分}$ であった。

【0062】（比較例2～5）〔市販品PET〕

ポリエチレンテレフタレート（PET）の市販品ペレットの分子量の異なる4種類について、基本的性質を測定し表1に示した。また、これら市販品PETは、分子量および分子量分布は、夫々 $\text{Mw } 27,800$ 、 $\text{Mn } 11,500$ および $\text{Mw/Mn} = 2.42$ （比較例2）、 $\text{Mw } 35,900$ 、 $\text{Mn } 14,000$ および $\text{Mw/Mn} = 2.57$ （比較例3）、 $\text{Mw } 42,500$ 、 $\text{Mn } 16,900$ および $\text{Mw/Mn} = 2.52$ （比較例4）および $\text{Mw } 50,500$ 、 $\text{Mn } 18,200$ および $\text{Mw/Mn} = 2.77$ （比較例5）であり、汎用プラスチックに比較すると絶対分子量が小さく、分子量分布が狭い。発泡成形に必要なスウェル（膨潤度）が $10\%$ 以下かマイナスであった。これらは、線状構造体の特徴を明確に示しており、従ってスウェル値が非常に大きい本発明の長鎖分岐構造体とは明らかに異なる。

これらの市販PETについて、比較例1と同様にして実施例1と同一条件の発泡操作を行ったが、発泡成形が出来なかった。

【0063】

表1

例	樹脂名	構造 種類	固有粘度 (dl/g)	MFR (g/10分)	スウェル (%)	発泡 成形性
実施例1-3	A	中分岐度	0.834	12	+54	良
実施例4-5	B	高分岐度	0.790	5.2	+112	優
実施例6	C	高高分岐度	0.882	1.8	+160	秀
比較例1	回収PET フレーク	線状	0.775	65	-23	不可
比較例2	市販PET1	線状	0.72	57	-10	不可
比較例3	市販PET2	線状	0.83	23	-10	不可
比較例4	市販PET3	線状	0.88	14	+3.0	不可
比較例5	市販PET4	線状	1.19	8.3	+3.2	不可

MFR : 280° C、荷重 2.16Kg

【0064】 (実施例4)

[高分岐度ポリエステル樹脂 (B) の3官能エポキシ結合剤による製造と揮発性発泡剤による発泡成形]

よのペットボトルリサイクル (株) のクリアフレーク (PETボトルの回収品、固有粘度0.769 dl/g、MFR 70 g/10分) を120℃で約12時間熱風乾燥した100重量部に、結合剤として3官能のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル (共栄社油脂化学工業 (株) のエポライト100MF、エポキシ当量150 g/eq、淡黄色液体) 1.1重量部を、また結合反応触媒としてステアリン酸カルシウム0.15重量部を窒素雰囲気下ヘンシェルミキサーで2分間混合した。

【0065】

このフレーク混合物 (B1) をL/D=32の口径45mm二軸、二段式真空引きの押出機で270℃の設定温度で混練しながら反応させ、ストランドを水冷して回転カッターでペレット化した。120℃で数時間熱風乾燥し、防湿袋に収納した。得られた高分岐度型ポリエステル樹脂 (B) は、固有粘度0.790 dl/g、MFR 5.2 g/10分、スウェル (膨潤度) 112%であった。

## 【0066】

この高分岐度型ポリエステル樹脂 (B) 100重量部、約2 $\mu$ m径のタルク0.5重量を上記のタンデム押出機で、260℃の設定温度の第1段押出機で混練し、270℃の設定温度の第2段押出機のシリンダー途中から混合樹脂100重量部あたり代替フロンHCFC22を15重量部の割合で圧入し、口径60mm、0.4mmの間隙を持つサーキュラーダイから、ダイ温度210℃で大気中に押し出して、発泡体を製造した。これにより、発泡倍率約20倍、気泡径0.4mm~0.6mm、厚み1.5mm、巾400mmの発泡シートを得た。

## 【0067】 (実施例5)

実施例4の高分岐度型ポリエステル樹脂 (B) 100重量部、約2 $\mu$ m径のタルク0.5重量を上記のタンデム押出機で、260℃の設定温度の第1段押出機で混練し、270℃の設定温度の第2段押出機のシリンダー途中から混合樹脂100重量部あたり代替フロンHCFC22を7重量部の割合で圧入し、口径60mm、0.4mmの間隙を持つサーキュラーダイから、ダイ温度210℃で大気中に押し出して、発泡体を製造した。これにより、発泡倍率約8倍、気泡径0.2mm~0.4mm、厚み1mm、巾400mmの発泡シートを得た。

## 【0068】 (実施例6)

[高高分岐度ポリエステル樹脂 (C) の2官能と3官能以上のエポキシ結合剤による製造と揮発性発泡剤による高倍率の発泡成形]

よのペットボトルリサイクル (株) のクリアフレーク (PETボトルの回収品、固有粘度0.769dl/g、MFR 70g/10分) を120℃で約12時間熱風乾燥した100重量部に、結合剤として2官能のエチレングリコール・ジグリシジルエーテル (共栄社油脂化学工業 (株) のエポライト40E、エポキシ当量135g/eq、淡黄色液体) 0.5重量部に、3.8官能のノボラック・エポキシ樹脂 (ダウ・ケミカル社のダウ・エポキシノボラック樹脂D. E. N. 439、エポキシ当量191~210g/eq) 0.8重量部を、また結合反応触媒として酢酸第一マンガン四水塩の微粉0.1重量部を窒素雰囲気下にヘンシェルミキサーで2分間混合した。

## 【0069】



このフレーク混合物 (C1) を実施例 1 のタンデム押出機で 270℃ の設定温度で混練しながら反応させ、ストランドを水冷して回転カッターでペレット化した。120℃ で数時間熱風乾燥し、防湿袋に収納した。得られた高分岐度型ポリエステル樹脂 (C) は、固有粘度 0.882 dl/g、MFR 1.8 g/10 分、スウェル (膨潤度) 160% であった。

#### 【0070】

この高高分岐度型ポリエステル樹脂 (C) 100 重量部、約 2 μm 径のタルク 0.5 重量を上記のタンデム押出機で、260℃ の設定温度の第 1 段押出機で混練し、270℃ の設定温度の第 2 段押出機のシリンダー途中から混合樹脂 100 重量部あたり代替フロン HCFC 22 を 25 重量部の割合で圧入し、口径 60 mm、0.4 mm の間隙を持つサーキュラーダイから、ダイ温度 210℃ で大気中に押し出して、発泡体を製造した。これにより、発泡倍率約 40 倍、気泡径 0.4 mm ~ 0.6 mm、厚み 1.5 mm、巾 400 mm の発泡シートを得た。

#### 【0071】 【発明の効果】

本発明の PET 系ポリエステルは、高い溶融粘度とスウェル (膨潤度) を持つので揮発性発泡剤と加熱分解型発泡剤にて容易に発泡体製造される。その発泡体は、耐熱性、引張り強さ、衝撃強度などの機械的強度に優れており、緩衝材、断熱材、包装材、食品容器、仕切り板などとして土木建築、電子電機、自動車車両、日用品、梱包等の分野に有用である。また、大量に発生する回収 PET ボトルをプレポリマーとして大量かつ有効に利用できるのも、社会的に有益である。更に、使用後に焼却処理したとしてもポリエチレンやポリプロピレンと比較して燃焼発熱量が半分と低く、焼却炉を損傷することが少ない。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

本発明のポリエステル樹脂の固有粘度 (IV 値) とスウェル (膨潤度) を示す。四角印は、3 官能以上を含む結合剤で連結されたもの (中・高分岐度、高スウェル型長鎖分岐構造体)、また丸印は 2 官能の結合剤で連結されたもの (低分岐度、低スウェル型長鎖分岐構造体) の実験データである。比較のために、三角印は市販品 PET (分岐度、スウェル無しの線状構造体) と黒三角印は回収 PET

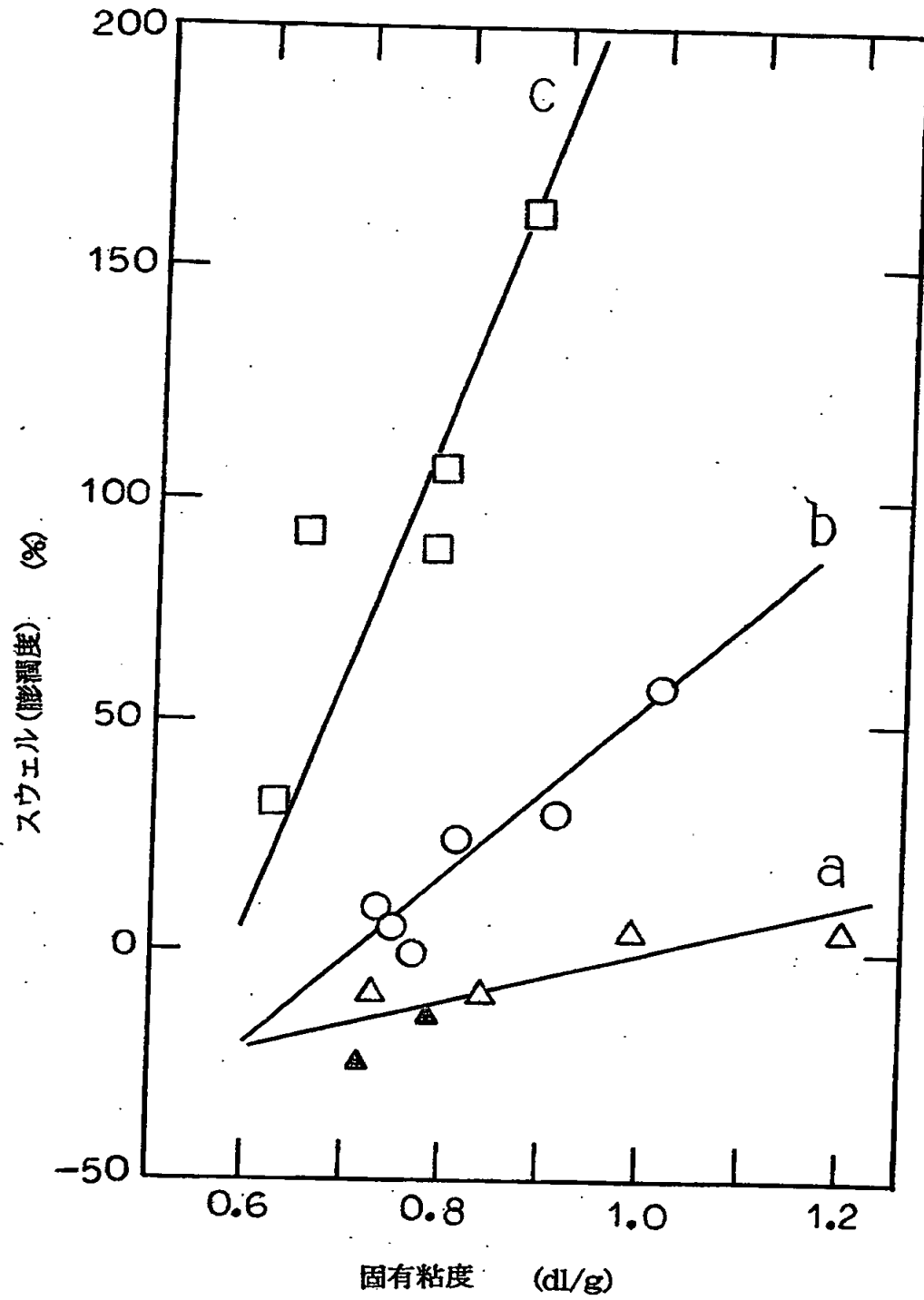
フレークの測定値である。また、曲線 a、b、c で相互の区別を示した。

【図 2】

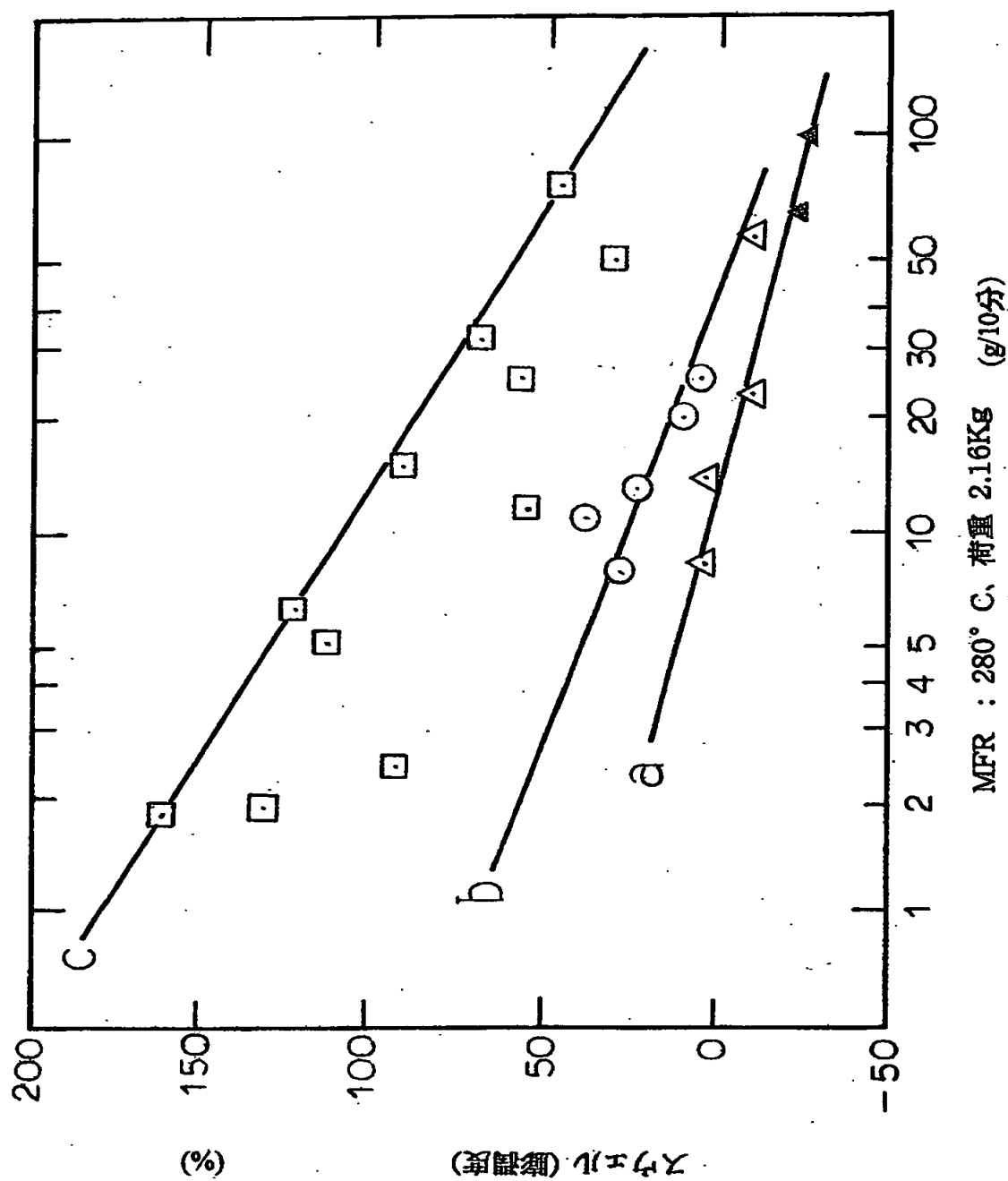
本発明のポリエステル樹脂のメルトフローレート (MFR) とスウェル (膨潤度) を示す。図中のデータの印および曲線 a、b、c は、図 1 と同じである。

【書類名】 図面

【図1】



【図 2】



【図 2】

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 比較的分子量が低く脆いPET系ポリエステル、特に回収物をプレポリマーとして高分子量化すると共に溶融粘性およびスウェル（膨潤度）を増大させて、耐熱性、引張り強さ、衝撃強度などの機械的強度に優れており、緩衝材、断熱材、包装材、食品容器、仕切り板などとして有用である発泡成形体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 (1) 直鎖状飽和ポリエステル100重量部、(2) 結合剤として分子内に2個のエポキシ基を含有する化合物0～100重量%および2個以上のエポキシ基を含有する化合物100～0重量%の混合物0.1～10重量部、(3) 結合反応触媒としてカルボン酸の金属塩0.01～5重量部から構成される混合物を、予め該ポリエステルの融点以上の温度で加熱することによって、メルトフローレートを50g/10分以下にし、且つスウェルを10～200%としたポリエステル樹脂を製造し、該ポリエステル樹脂を発泡剤を用いて加熱発泡させる発泡成形体の製造方法を提供する。

【選択図】 図2

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

597045686

【住所又は居所】

神奈川県横浜市港北区高田町1356番地

【氏名又は名称】

株式会社大日本樹脂研究所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [597045686]

1. 変更年月日 1997年 4月 2日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県横浜市港北区高田町1356番地  
氏 名 株式会社大日本樹脂研究所
2. 変更年月日 1999年10月 2日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 神奈川県横浜市港北区高田東一丁目1番20号  
氏 名 株式会社大日本樹脂研究所

